第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

经验交流

炼油厂渣油循环水换热器腐蚀原因

王晓冬 张锁龙 徐清华

常州大学机械工程学院 常州 213016

摘要: 以某炼油厂的渣油循环水换热器腐蚀为例,对循环水水质进行分析,利用扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和X射线衍射 (XRD) 等手段,结合循环水的水质分析结果和内表面腐蚀产物分析确定了换热管内壁腐蚀属于垢下的微生物SRB腐蚀,XRD分析出外壁腐蚀产物有Cl和S共存,确定了外壁腐蚀属于HCl与H_2S的循环腐蚀。本文综合各类防腐方法,采用粉末渗锌法缓解此类腐蚀的措施,提出了利用磁性换热管抗腐蚀新的防腐方法。

关键词: 渣油 循环水 换热器 腐蚀 研究

中图分类号: TE983 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0301-04

1 前言

换热器是炼油行业中应用最广泛的一种重要设备,约占整个设备投资的20%~40%[1]。换热器状况的好坏直接影响着整个装置的平稳运行及综合经济指标,对生产的安全、稳定、长期运行起着重要的作用。近几年来,由于国产原油酸值增加,同时含S量较高的进口原油加工量日益增加,因此设备的腐蚀问题日益严重,但腐蚀的因素和机理各不相同,所以明确腐蚀因素和机理对控制腐蚀有重要的意义。循环水换热器主要应用于该炼油厂中焦化装置、常减压装置、分离装置、加氢装置等。

某炼油厂2号焦化装置中循环水换热器投入使用时间2010年4月,到2011年1月已因泄漏堵管24根,换热器的介质为汽油和循环水;2号分离装置从2011年3月到2011年5月已经由于泄漏堵管两根,换热器介质为丙烯丙烷和循环水;1号加氢装置已经由于泄漏原因停用,其投入时间为2007年,循环介质为贫溶剂和循环水。由于腐蚀泄漏导致的问题日益突出,严重影响日常生产。

2 实验分析手段

2.1 水质分析

表1为该炼油厂循环水水质分析结果。分析结果显示循环水水质细菌数、悬浮物、腐蚀速率比国家GB50050-1995标准高出很多,对换热管寿命有很大影响。

定稿日期: 2014-06-18
作者简介: 王晓冬,男,1989年生,硕士生
通讯作者: 张锁龙,E-mail: zhangsuolong@cczu.edu.cn,研究方向为高效换热设备
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.195

2.2 换热管宏观腐蚀情况

考察现场从3号常减压装置(设备位号为E-125/10.11) 中截取一段Φ25 mm×2 mm碳钢管,换热管材质为Q235。管程介质循环水,壳程介质渣油。外表面均匀分布孔状腐蚀,蚀孔呈圆形或椭圆形,深度约0.5 mm,长度约2.5 mm,宽度约为1 mm。沉积物较多主要是黄褐色,质地松散,这不仅阻塞介质流通,而且极大地增大传导热阻,大大降低换热效率。内表面均无蚀孔,表面均匀附着黑褐色铁锈层,锈层小于1 mm,属于轻微腐蚀。

2.3 扫描电镜结果

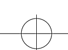
采用SUPRA55型场发射扫描电镜 (SEM) 观察碳钢管内外表面形貌。由图1a可明显看出内表面较平整,锈层分布连续均匀,没有明显裂痕。由图1b可明显看出外表面粗糙、凹凸不平,有明显裂痕,蚀孔较为严重,锈层分布不均匀。初步判断外表面腐蚀是导致换热管泄漏失效的主要原因。

2.4 电子能谱仪测定结果

采用Vista-AX型等离子体发射能谱仪 (EDS) 对试件进行电子能谱分析,由图2a可见除材料耐蚀元素Al,Cu和Pt之外,内表面腐蚀元素C,O,S,Ca和Fe峰值比较高,说明这几种元素是腐蚀的主要因素,同时S也是某些微生物主要能源,该元素会加速内表面的微生物腐蚀。由图2b可以看出除耐蚀元素Mn,Pt,Al,Ti和Cu之外,外表面腐蚀元素主要有Fe,S,Cl,O,C和Ca组成。

2.5 X射线衍射测定腐蚀产物成分

采用APEX II DUO型X射线单晶衍射仪 (XRD) 对试件内外表面进行XRD分析。可以看出内表面腐蚀产物主要有Fe的氧化物、氢氧化物和硫化物,



包括Fe_3O_4，Fe_2O_3，FeOOH，$Fe(OH)_3$和FeS，且有水垢主要成分$CaCO_3$ (图3a)。外表面腐蚀产物主要是Fe的硫化物FeS (图3b)。

3 腐蚀原因的分析

3.1 内表面腐蚀分析

内表面腐蚀产物经过能谱仪分析出含有S，且经过X衍射有Fe的氢氧化物和钙的碳酸盐。水质分析出循环水的浊度为61FTU，远大于国家循环水水质标准 (GB50050-1995) 10FTU，说明在该炼油厂循环水里的有机物较多，适合各种微生物的生长，而微生物的生命活动可直接或间接地对冷却水系统中的换热设备的电化学过程产生影响，最终将导致冷却水中的微生物腐蚀 (MIC)[2,3]。

硫酸盐还原菌 (SRB) 是工业冷却水的主要菌种

表1 循环水水质分析结果

Index	pH	Suspended matter mg·L^{-1}	Calcium ion mg·L^{-1}	Bacterial number 个/mL	Corrosion rate mm·a^{-1}	Iron ion mg·L^{-1}
Real data	6.73	61	43.72	40×106	0.38	2.06
GB50050-1995	7~9.2	＜10	30-200	1×105	≤0.1	≤1.0

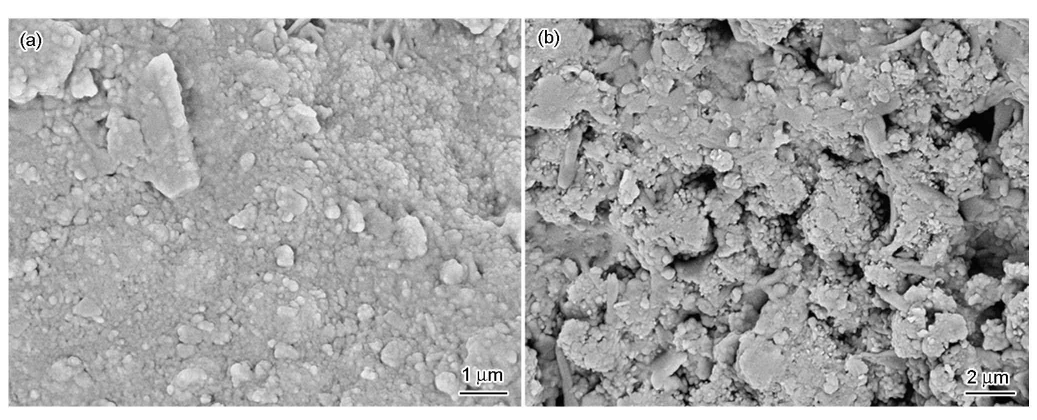


图1 碳钢管内表面 (a) 和外表面 (b) 的SEM像

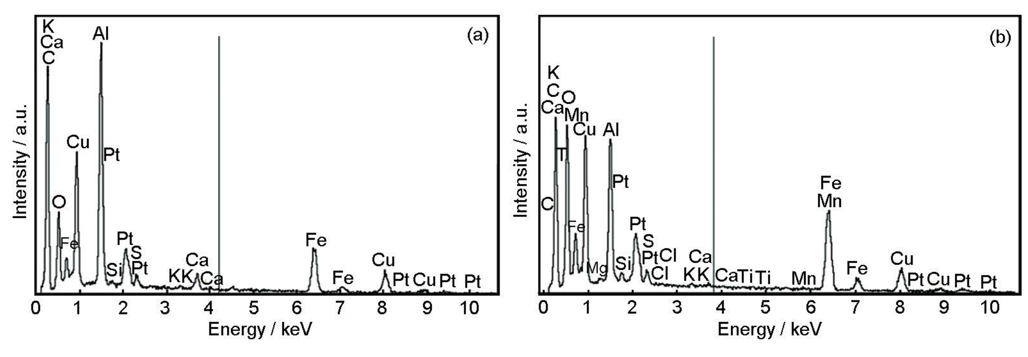


图2 碳钢管内表面 (a) 和外表面 (b) 的EDS分析

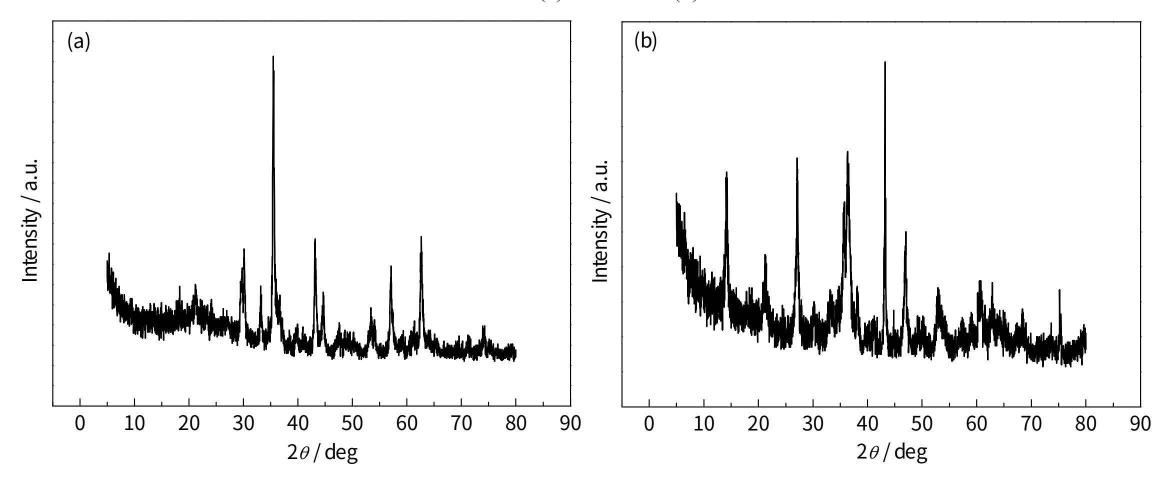
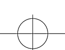


图3 碳钢管内表面 (a) 和外表面 (b) 的XRD谱



之一，也是MIC的主要因素之一[4-9]。适合SRB生长的pH值为5.0~9.0[10]，该企业循环水pH值适合SRB的生长，并且水质里含有较多的有机物。由文献[11]提出的SRB阴极去极化理论，SRB对金属的腐蚀包括以下：

阳极反应： $$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e \tag{1}$$

阴极反应： $$8H^{+} + 8e \rightarrow 8H \tag{2}$$

SRB引起的阴极去极化作用：

$$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O \tag{3}$$

水的电离： $$8H_2O \rightarrow 8H^{+} + 8OH^{-} \tag{4}$$

腐蚀产物： $$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \tag{5}$$

和 $$3Fe^{2+} + 6OH^{-} \rightarrow 3Fe(OH)_2 \tag{6}$$

腐蚀总反应：

$$4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^{-} \tag{7}$$

根据浓差电池理论，当部分金属表面有污垢或Fe的水化物覆盖时，会形成浓差电池或气差，在很多情况下，这类腐蚀伴随厌氧腐蚀，因为此条件下，在金属表面附近形成了低氧区，形成了适合SRB生存环境，从而加速了原先已经存在的腐蚀[12]。

对于SRB造成的MIC，工业上常使用杀菌剂来缓解腐蚀，刘宏芳等[13]发现利用氰基乙酰胺(CAA)与H_2O_2一起加热回流的合成方法最佳，H_2O_2的还原物H_2O是对环境无害，且对SRB具有较好的抗菌效果。

该炼油厂循环水系统属于敞开式供给水，水中O的含量随着微生物的消耗，大气会持续性供给，大多数情况下，O起了阴极去极化剂的作用，O对金属基体的腐蚀破坏随其浓度增加和介质温度的增加而逐渐加剧。O引起的换热管腐蚀后，换热管表面形成高低不平的腐蚀坑，这些坑促进水垢的生成，水垢形成垢下的无氧区加速SRB的腐蚀。渣油进入换热器壳程温度在50~70 ℃范围内，换热器在使用8个月就发生了泄漏。

3.2 外表面腐蚀分析

近来随着原油含硫量的增加，石油设备腐蚀主要集中在硫化物的腐蚀。外表面腐蚀产物经过XRD可以得到主要是Fe的硫化物，经过能谱分析发现其中含有S和Cl的存在，初始腐蚀形式：

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \tag{8}$$

$$Fe + H_2S = FeS + H_2 \tag{9}$$

生成的FeS会继续促进Fe的腐蚀：

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \tag{10}$$

$$H_2S + FeCl_2 = FeS + 2HCl \tag{11}$$

通过这种连续性的反应急剧加大了换热管的腐蚀速率，坑蚀比较明显，在短时间内换热管就会腐蚀穿孔而失效。

在图2b中可以看出，外表面蚀坑比较严重，随着蚀坑的加速增大，换热管进而发生泄漏失效。在表面进行涂层防腐处理后，由于Cl^-半径较小，穿透能力较强，可以使钝化的金属表面活化，从而引发点蚀和应力腐蚀，当换热管的某个区域发生了Cl^-引起的点蚀和应力腐蚀后，就出现了大阴极小阳极加速的电化学腐蚀现象，所以外表面呈现了分布集中的蚀坑。

工业上对于HCl和H_2S造成的循环腐蚀主要采用渗铝技术[14]，渗铝钢在120 ℃下低温环境中有优良的抗H_2S，SO_4^{-2}，CO，NH_3等介质的腐蚀能力。在炼油工艺上，镇海炼化厂采用的一脱四注[15]的防腐工艺，就是脱盐，注水，注氨，注缓蚀剂，注碱，值得借鉴。

4 粉末渗锌法的应用

综合各类型防腐方法，笔者建议对于此种类型的腐蚀采用粉末渗锌法，在国内渗锌换热器应用较为罕见，但渗锌作为防腐的方法已经研究了很多年，并且工艺条件已相当熟练。其一，渗锌换热器性能优于渗铝，且工艺温度低于渗铝所需工艺温度；其二，渗锌层在被破坏后，可起到牺牲阳极的作用保护换热管；其三，渗锌层有良好的抗S^{2-}与Cl^-腐蚀作用。具体工艺如下：

(1) 前期准备：对管进行除油、除锈和活化处理。

(2) 渗锌处理：本工艺渗锌剂采用50%锌粉，粒度在100-200目之间、49%Al_2O_3和活化剂1%NH_4Cl，并和管材一起装入包子，密封好准备渗锌。研究表明在较低温度下渗锌所得的渗锌层抗蚀性较好，设定工艺渗锌温度为400 ℃，渗锌时间为12 h，保温12 h。

(3) 钝化处理：在常温下，先用3%的稀硝酸进行活化处理，时间30到60 s，清水清洗后用铬酸盐进行钝化处理，处理后锌层表面有一层银白色的钝化膜，可提高耐蚀性。

5 关于磁性换热管防腐的设想

5.1 防腐方法的总结

在不同的工作环境(温度、压力、介质等)中，换热器的材质和结构往往也不同，造成换热管腐蚀的因素和形式也不同，针对不同的腐蚀，我们采用的防腐方法也不同，但绝大多数防腐方法都是从更换材质，使用高耐蚀金属；阻止介质和金属表面直接接触；改善环境，控制阴极和阳极的反应3种思路进行的。综合国内外，主要有涂覆耐蚀性材料；添加缓蚀剂；渗、镀耐蚀层；电化学保护法；结合使用的综合方

法等5种防腐方法。国内有利用磁装置防腐抗结垢的文献，是将某个型号的磁装置安装在换热器外且仅仅对水质进行处理，国内外几乎没人报道过用磁性换热管作为防腐技术。

5.2 磁性换热管的防腐设想

研究表明金属的腐蚀都是外界物质通过化学反应将金属变成离子的形式和其他阴离子结合成腐蚀产物，对于这个过程，所有的防腐技术都是无法避免的，经过一段时间都会失效，优良的防腐方法只是延长金属的使用时间。金属变成阳离子和阴离子结合后脱离金属，沉淀在金属表面，在流体的冲力下腐蚀产物被冲出管外，新的金属继续暴露在介质中，腐蚀依然存在。如果对换热管进行磁化处理，处理后的换热管带有磁性，金属变成离子后，磁场对运动的离子具有力的作用，这种力的作用使得金属离子继续贴合在金属表面，不随流体流向管外，那么，在金属表面就堆积了致密的腐蚀产物，从而隔断了介质与金属的直接接触，腐蚀停止，我们称利用腐蚀产物形成膜为自生膜 (AM)。AM的生成隔断了介质与金属的接触，腐蚀反应停止，金属进而获得保护，结合其他防腐方法，效果更佳。

5.3 目前发展难点

对换热管做磁化处理的具体工艺 (如磁场强度、强化时间、AM的有效性) 等尚未确定；换热管带有磁性后，整个换热器的换热性能的变化也是未知数；磁性换热管能否永久保护金属不被腐蚀都是接下来研究的内容，但这种磁性换热管防腐的设想是防腐方法的一个新篇章，有待继续研究和发展利用。

参考文献

[1] 董舒民, 姜德林. 炼油厂换热器腐蚀与防护 [J]. 化工技术与开发, 2006, 35(10): 34

[2] Hamilton W A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion [J]. An. Rev. Microbiol., 1985, 39(10): 195

[3] Hamilton W A. Bioenergetics of sulphate-reducing bacteria in relation to their environmental impact [J]. Biodegradation, 1998, 12(9): 201

[4] Magot M, Ravot G, Campaignolle X, et al. Dethiosulfovibrio peptidovovans gen nov, sp nov, a new anaerobic, slightly halophilic，thiosulfate-reducing bacterium from corroding offshore oil wells [J]. Int. J. Syst. Bacteriol., 1997, 47(3): 818

[5] Grolet J L, Magot M. Non-SRB sulfidogenic bacteria in oil field production [J]. Mater. Perf., 1996, 35(3): 60

[6] Santana Rodríguez J J, Santana Hemández F J, González J E. Comparative study of the behaviour of a ISI 304SS in a natural seawater hopper，in sterile media and with SRB using electrochemical techniques and SEM [J]. Corros. Sci., 2006, 48(5): 1265

[7] Abedi S S, Abdolmaleki A, Adibi N. Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of a transmission oil products pipeline [J]. Eng. Failure Anal., 2007, 14(1): 250

[8] Javaherdashti R, Singh R R K, Panter C, et al. Microbiologically assisted corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria [J]. Int. Biodeterio. Biodegrad., 2006, 58 (1): 27

[9] 匡飞, 王佳, 张盾等. 硫酸盐还原菌的生长过程及其对D36钢海水腐蚀行为的影响 [J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 49

[10] 杨建设, 黄玉堂. 硫酸盐还原菌的分离与生态特点研究 [J]. 水土保持研究, 2006, 13(4): 231

[11] Von Wolzogen K C A, Vander Vlugt L S. Graphitization of cast iron as an electro-biochemical process in anaerobic soil [J]. Water, 1934, 18(16): 147

[12] Starkey R L .The general physiology of the sulfatereducing bacteria in relation to corrosion [J]. Science, 1966, 23(5): 986

[13] 刘宏芳, 黄玲, 刘涛等. 硫酸盐还原菌杀菌剂应用现状及研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(2): 154

[14] 许淳淳主编. 化学工业中的腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

[15] 都跃良. 镇海炼化炼油装置换热器腐蚀防护技术评述 [J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(3): 120

